

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office Europeen des brevets

(11)



EP 0 813 861 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.⁶: A61K 7/42, A61K 7/00

(21) Anmeldenummer: 97109550.0

(22) Anmeldetag: 12.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 20.06.1996 DE 19624455

(71) Anmelder:

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

- Förster, Thomas, Dr.
40699 Erkrath (DE)
- Claas, Marcus
40723 Hilden (DE)
- Guckenblehl, Berhard, Dr. Dipl.-Chem.
40591 Düsseldorf (DE)
- Ansmann, Achim, Dr. Dipl.-Chem.
40699 Erkrath (DE)

(54) Sonnenschutzmittel in Form von O/W- Mikroemulsionen

(57) Es werden neue Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen vorgeschlagen, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
- (b2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

Die Mittel zeichnen sich durch hohe Transparenz und Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.

EP 0 813 861 A2

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 Die Erfindung betrifft Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend Ölkörper, ausgewählte Emulgatoren und UV-Lichtschutzfilter sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

Stand der Technik

10 Die Pigmentierung normaler Haut führt unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung zur Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit langwelligem UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis bereits vorhandenen Melaninkörper hervor, ohne daß schädigende Folgen zu erkennen sind, während die kurzwellige UV-B Strahlung die Bildung neuen Melanins bewirkt. Ehe das schützende Pigment jedoch gebildet werden kann, unterliegt die Haut der Einwirkung 15 der ungefilterten Strahlung, die je nach Expositionsdauer zu Hautrötungen (Erythemen), Hautentzündungen (Sonnenbrand) oder gar Brandblasen führen kann. Die mit derartigen Hautläsionen verbundenen Belastungen des Organismus, beispielsweise im Zusammenhang mit der Ausschüttung von Histaminen, kann zusätzlich zu Kopfschmerzen, Müdigkeit, Fieber, Herz- und Kreislaufstörungen und dergleichen führen. Für den Verbraucher, der sich vor den schädlichen 20 Aspekten der Sonneneinstrahlung schützen will, bietet der Markt eine Vielzahl von Produkten, bei denen es sich ganz überwiegend um Öle und milchige Emulsionen handelt, die neben einigen Pflegestoffen vor allem UV-Lichtschutzfilter enthalten. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise von P.Finkel in *Parf.Kosm.* 76, 432 (1995) und S.Schäuder in *Parf.Kosm.* 76, 490 (1995).

25 Dennoch besteht im Markt weiterhin das Bedürfnis nach Produkten mit einem verbesserten Leistungsspektrum. Besonderes Interesse gilt dabei Zubereitungen, die die Einarbeitung von größeren Mengen UV-Lichtschutzfiltern erlauben, ohne daß im Laufe der Lagerung eine Phasentrennung bzw. eine Sedimentation stattfindet. Eine nach der Phaseninversionstemperaturmethode hergestellte Formulierung, wie beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung 30 EP-A1 0 667 144 (L'Oréal) beschrieben, neigt bei der Einarbeitung von größeren Mengen Titandioxid sehr rasch zur Ausscheidung des dispergierten Feststoffes. Ein weiteres Problem besteht darin, daß viele UV-Lichtschutzfilter mit den weiteren Bestandteilen der Rezeptur in Wechselwirkung treten können, was zu einer chemischen Reaktion und ebenfalls zu einer Abnahme der Lagerbeständigkeit führt. Schließlich wünscht der Verbraucher transparente Formulierungen, die auch gegenüber sehr empfindlicher Haut eine hohe hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Sonnenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch besondere Phasenstabilität, Lagerbeständigkeit, Transparenz und Verträglichkeit gegenüber empfindlicher Haut auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend

40 (a) Ölkörper,
 (b1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
 (b2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und
 (c) UV-Lichtschutzfilter.

45 Überraschenderweise wurde gefunden, daß O/W-Mikroemulsionen der geschilderten Art selbst bei Einarbeitung größerer Mengen UV-Lichtschutzmittel äußerst lagerbeständig sind und sich durch eine besonders hohe hautkosmetische Verträglichkeit auszeichnen. Aufgrund ihrer Feinteiligkeit sind sie zudem transparent, was zum ästhetischen Erscheinungsbild der Produkte beiträgt.

Ölkörper

50 Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können ferner auch Siliconverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fetsäure-,

alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Die Ölkörper können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 75 und insbesondere 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf den nicht-wässrigen Anteil - enthalten sein.

5

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als Emulgatorkomponente (b1) in Betracht kommen, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,

10



15 in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0 301 298 und WO 90/03977 verwiesen.

20 Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

25 Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest 35 R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

40

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, die als Emulgatorkomponente (b2) in Betracht kommen, stellen nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,

45



50

in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäure-alkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens.Surf. Deterg. 25, 8

(1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (III) wiedergegeben werden:

5



10

15 Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (III) eingesetzt, in der R^3 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R^2CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkyl-glucamide der Formel (III), die durch 20 reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Der Anteil der Emulgatoren (b1) und (b2) liegt in Summe üblicherweise - bezogen auf den nichtwässrigen Teil - bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%.

25

UV-Lichtschutzfilter

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Eine 30 Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in *Parf.Kosm 74, 455 (1993)*. Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoësäure sowie ihre Ester und Derivate (z.B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoësäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z.B. 4-Methoxyzimtsäura-2-ethylhexylester), Benzophenone (z.B. Oxybenzon, 2-Hydroxy-4-nmethoxy-benzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, 35 Methylbenzylidencampher und dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Lichtschutzfilter des weiteren auch feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten. Typische Beispiele sind Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talc) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können die erfindungsgemäßen Mittel ferner auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien enthalten, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Der Anteil der Lichtschutzmittel an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt - bezogen auf den nichtwässrigen Anteil - üblicherweise bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel als solche können 1 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten. Werden 50 als Lichtschutzmittel organische Verbindungen eingesetzt, können zur Herstellung der Zubereitungen deren co-emulgierenden Eigenschaften mitgenutzt werden.

Mikroemulsionen

Mikroemulsionen stellen optisch isotrope, thermodynamisch stabile Systeme dar, die Ölkomponenten, Emulgatoren und Wasser enthalten. Das klare bzw. transparente Aussehen der Mikroemulsionen ist eine Folge der geringen Teilchengröße der dispergierten Emulsionströpfchen, die im wesentlichen unter 300, vorzugsweise bei 50 bis 300 nm liegen. Im Bereich zwischen 100 und 300 nm werden dabei feinteilige, in der Durchsicht braunrote und im Auflicht bläulich schimmernde Mikroemulsionen erhalten. Im Bereich unterhalb eines Tröpfchendurchmessers von 100 nm sind Mikroemulsionen klar. Die Herstellung der Mittel erfolgt vorzugsweise in einem Kaltverfahren, bei dem man Ölkörper

und Emulgatoren mit Wasser emulgiert und anschließend die UV-Lichtschutzfilter sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hinzugibt. Durch Zusatz von Wasser und/oder Hydrotropen kann der gewünschte Aktivsubstanzgehalt eingestellt werden.

5 Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Transparenz und Phasenstabilität bei besonders vor teilhafter hautkosmetischer Verträglichkeit aus. Typische Zubereitungen haben die folgende Zusammensetzung:

10 (a) 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% Ölkörper,
 (b) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% Emulgatoren und
 (c) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Innerhalb der genannten Konzentrationsbereiche werden besonders stabile und feinteilige Mikroemulsionen erhalten.

Als weitere Inhaltsstoffe können sie in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Anionentenside enthalten. Typische Beispiele sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfotettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeigte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werde Alkylethersulfate und/oder Alkyl(ether)phosphate eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Insekten-Repellentien, Selbstbräuner, Hydrotrope, Solubilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

(b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
 35 (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
 (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
 (b4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 (b5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
 40 (b6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 (b7) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
 45 (b8) Trialkylphosphate;
 (b9) Wollwachsalkohole;
 (b10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
 (b11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
 (b12) Polyalkylenglycole.

50 Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die

sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acyierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methyl-glucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginat und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homogenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymeren von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymeren wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymeren der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyltriethyltrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisalkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymeren wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als **Perlglanzwachse** können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotropen** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton. Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft**, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen R1 bis R6 wurden in einem Kaltverfahren hergestellt. Dazu wurden

die Ölkörper zusammen mit den öllöslichen bzw. öldispersierbaren UV-Lichtschutzfiltern und den Emulgatoren in Wasser emulgiert; wachsartige Komponenten wurden aufgeschmolzen und bei leicht erhöhter Temperatur eingearbeitet, wasserlösliche bzw. wasserdispersierbare UV-Filter zusammen mit der wässrigen Phase eingebracht. Es wurden wasserklare Mikroemulsionen erhalten. Die Transmission der Emulsionen wurde photometrisch bei 650 nm bestimmt. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte nach einer Lagerung von 12 Wochen bei 40 °C. Hierbei bedeuten (++) = keine Phasentrennung/Sedimentation und (++) keine Phasentrennung/geringfügige Trübung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

O/W-Mikroemulsionen							
Komponente	INCI-Bezeichnung	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Plantaren® 1200	Dodecyl Polyglucose	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Plantaren® 2000	Decyl Polyglucose	-	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	Kokosfettsäure-N-methylglucamid	6,0	-	-	-	-	-
Monomuls® 90-O 18	Glyceryl Oleate	6,0	-	-	-	-	-
Eutanol® G	Octyldodecanol	3,0	15,0	-	-	-	15,0
Cetiol® OE	Dicaprylyl Ether	-	15,0	-	-	-	20,0
Cetiol® V	Decyl Oleate	-	-	35,0	-	-	-
Myritol® 318	Caprylic/Capric Triglyceride	-	-	-	35,0	-	-
Cetiol® SN	Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	35,0	-
Parsol® MCX	Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester	5,0	9,0	-	-	-	-
	Methylbenzylidencampher	-	-	5,0	-	-	-
Uvinul® T 150	Octyl Triazone	-	-	-	5,0	-	-
Titandioxid		-	-	-	-	5,0	-
Copherol® F 1300	Tocopherol	-	-	-	-	-	10,0
Wasser		ad 100					
<i>Lagerstabilität</i>		+++	++	+++	+++	++	++
<i>Transmission [%]</i>		92	90	89	91	93	94

40 Patentansprüche

1. Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend
 - (a) Ölkörper,
 - (b1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
 - (b2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und
 - (c) UV-Lichtschutzfilter.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C₆-C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Estern von linearen C₆-C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, Guerbetcarbonaten, Dialkylethern und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen sowie Siliconverbindungen.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente (b1) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,

$R^1O-[G]_p$

(I)

5

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

10 4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente (b2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (II) enthalten,



(II)

15

20 in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

25 5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 4-Aminobenzoësäure sowie ihren Estern und Derivaten, Methoxyzimtsäure und ihren Derivaten, Benzophenonen, Dibenzoylmethanen, Salicylatestern, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on und Methylbenzylidencampher.

30 6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzfilter feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Titantoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat.

35 7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzmittel Antioxidantien enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Superoxid-Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin anionische Tenside enthalten.

40 9. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine mittlere Tröpfchengröße im Bereich von 100 bis 300 nm aufweisen.

10. Verwendung von O/W-Mikroemulsionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 813 861 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
30.12.1998 Patentblatt 1998/53

(51) Int. Cl. 6: A61K 7/42, A61K 7/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(21) Anmeldenummer: 97109550.0

(22) Anmeldetag: 12.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 20.06.1996 DE 19624455

(71) Anmelder:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:
• Förster, Thomas, Dr.
40699 Erkrath (DE)
• Claas, Marcus
40723 Hilden (DE)
• Guckenbiehl, Berhard, Dr. Dipl.-Chem.
40591 Düsseldorf (DE)
• Ansmann, Achim, Dr. Dipl.-Chem.
40699 Erkrath (DE)

(54) Sonnenschutzmittel in Form von O/W- Mikroemulsionen

(57) Es werden neue Sonnenschutzmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen vorgeschlagen, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
- (b2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

Die Mittel zeichnen sich durch hohe Transparenz und Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.

EP 0 813 861 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
A	DE 44 17 476 A (HENKEL) 23. November 1995 * Anspruch 1 * ---	1	A61K7/42 A61K7/00		
A	DATABASE WPI Week 9442 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-337523 XP002083427 "Transparent microemulsion for cleaning agents and cosmetics, etc. - comprises sucrose fatty acid ester, alkyl glucoside surfactant, oil component and water" & JP 06 262060 A (MITSUBISHI) , 20. September 1994 * Zusammenfassung * ---	1			
D,A	EP 0 667 144 A (L'OREAL) 16. August 1995 * Anspruch 1 * ---	1			
A	WO 92 07543 A (HENKEL) 14. Mai 1992 * Anspruch 1 * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)		
A	GB 2 264 487 A (TIOXIDE) 1. September 1993 * Ansprüche 1,14,27 * ---	1	A61K		
A	FR 2 353 284 A (HENKEL) 30. Dezember 1977 * Seite 19, letzter Absatz; Anspruch 1 * ---	1			
A	EP 0 629 396 A (L'OREAL) 21. Dezember 1994 * Anspruch 1 * ---	1			
A	EP 0 507 047 A (HÜLS) 7. Oktober 1992 * Anspruch 1 * ---	1			
P,A	WO 96 37285 A (SEPPIC) 28. November 1996 * Anspruch 1; Beispiel 3 * ---	1 -/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	6. November 1998	Voyiazoglou, D			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 10 9550

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
P, A	DE 196 32 044 A (HENKEL) 20. Februar 1997 * Anspruch 1 * -----	1							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>6. November 1998</td> <td>Voyiazoglou, D</td> </tr> </table>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	6. November 1998	Voyiazoglou, D
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	6. November 1998	Voyiazoglou, D							
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>									

THIS PAGE BLANK (verso)